

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年    8 月 2 2 日  
Date of Application:

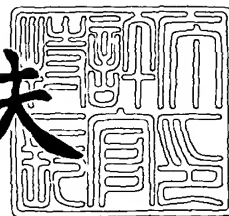
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 4 1 8 4 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 4 1 8 4 6 ]

出      願      人  
Applicant(s):            株式会社デンソー  
                              新原 ▲皓▼一  
                              中山 忠親

2 0 0 3 年    8 月    1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 1 6 3 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP7212

【提出日】 平成14年 8月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 35/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市山田東3丁目18番1号-608号

【氏名】 新原 皓一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東3丁目1番13号嶋田ハイツ201号室

【氏名】 中山 忠親

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 長谷川 順

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 伊藤 みほ

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【特許出願人】

【識別番号】 591013230

【氏名又は名称】 新原 皓一

【特許出願人】

【識別番号】 501262318

【氏名又は名称】 中山 忠親

**【代理人】****【識別番号】** 100100022**【弁理士】****【氏名又は名称】** 伊藤 洋二**【電話番号】** 052-565-9911**【選任した代理人】****【識別番号】** 100108198**【弁理士】****【氏名又は名称】** 三浦 高広**【電話番号】** 052-565-9911**【選任した代理人】****【識別番号】** 100111578**【弁理士】****【氏名又は名称】** 水野 史博**【電話番号】** 052-565-9911**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 038287**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材（1）に形成されたナノメートルオーダーの直径を有するナノ細線（2）と、ナノメートルオーダーの直径を有し且つ触媒機能を有する粒子（3）との組合せを有することを特徴とする触媒体。

【請求項 2】 前記ナノ細線（2）は、2 nm～100 nmの間隔にて多数形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒体。

【請求項 3】 前記粒子（3）の直径は、0.5 nm～50 nmの範囲にあることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の触媒体。

【請求項 4】 前記ナノ細線（2）は、前記基材（1）の表面から成長していることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか一つに記載の触媒体。

【請求項 5】 前記ナノ細線（2）は、前記基材（1）の表面から突出した構成を有していることを特徴とする請求項 4 に記載の触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基材に触媒を形成してなる触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば、自動車における排ガス浄化用の触媒体では、基材としてのコーディエライト担体へ触媒としての貴金属が担持されるが、貴金属とコーディエライトとの結合力が弱いために、そのままでは十分な量の貴金属を担持することができない。

【0003】

そこで、従来、コーディエライトの表面に、数十ミクロンの厚さで比表面積の大きな $\gamma$ アルミナを担持し、この大きな面積への物理吸着を利用して、 $\gamma$ アルミナに対して触媒粒子を担持していた。ここで、触媒機能を有する粒子のみが担持される場合もあるが、自動車用 3 元触媒や $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒のように、触媒粒

子に加えて、助触媒や吸蔵機能を有する粒子が同時に担持される場合もある。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

$\gamma$  アルミナに触媒を担持した場合、 $\gamma$  アルミナ膜の表面だけでなく、ポーラスな  $\gamma$  アルミナの粒子内やその粒子間にも触媒が担持される。このとき、当該表面に担持された触媒は機能するが、 $\gamma$  アルミナの内部への反応ガスの拡散が遅いため、当該内部の触媒は十分に機能しないという問題がある。

#### 【0005】

このため、必要な浄化を達成するには、必要最小限の触媒量に対し、過剰な触媒を担持する必要があった。

#### 【0006】

また、触媒機能や助触媒機能等、複数の機能をもつ粒子を担持する場合、各粒子は近接していることが望ましい。しかし、 $\gamma$  アルミナへの担持を行う場合、 $\gamma$  アルミナが各粒子間にも存在するため、粒子同士が近接できる確率が減り、粒子の機能が十分に発揮されないという問題があった。

#### 【0007】

このように従来においては、使用する触媒の量に無駄があったり、触媒の機能が十分に発揮されなかったり等の問題があり、さらに、効率的な触媒の利用や効率的な機能の発揮が望まれる。

#### 【0008】

本発明は上記問題に鑑み、触媒の利用効率を向上させるとともに、より十分に触媒機能を発揮させることの可能な触媒体を提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、ガスの拡散経路を十分に確保し、同じ触媒量でも有効に働く触媒の割合を増やすこと、および、触媒や助触媒等の機能を有する粒子を従来よりも小さいナノメートルレベル（約 100 nm 以下）にて高分散させ、粒子相互の近接する確率を増して活性点を増やすことに着目した。

#### 【0010】

請求項 1 に記載の発明では、基材 (1) に形成されたナノメートルオーダの直径を有するナノ細線 (2) と、ナノメートルオーダの直径を有し且つ触媒機能を有する粒子 (3) との組合せを有することを特徴とする。

【0011】

それによれば、ナノ細線の間が反応ガスの流通経路となり、ナノ細線の先端のみでなく、触媒体の内部まで十分に反応ガスが行き渡ること、触媒の利用効率が飛躍的に向上する。

【0012】

また、ナノメートルオーダ (約 100 nm 以下) の直径を有するナノ細線と粒子とを組み合わせることで、ナノメートルレベルで触媒の分散が可能となる。そのため、ナノ細線と粒子とで別の機能を持たせる、例えば、一方を触媒とし、他方を助触媒としたとき、触媒と助触媒とを近接させた形にできる。それによって、活性点を増加させて触媒を十分機能させることができる。

【0013】

このように本発明によれば、触媒の利用効率を向上させるとともに、より十分に触媒機能を発揮させることの可能な触媒体を提供することができる。

【0014】

また、請求項 2 に記載の発明では、ナノ細線 (2) は、2 nm ~ 100 nm の間隔にて多数形成されていることを特徴とする。

【0015】

触媒体内部における空間密度を確保して、ガス流通経路やナノメートルオーダの直径を有する粒子の配置空間を確保するためには、このような範囲の間隔でナノ細線が配置されることが好ましい。

【0016】

また、請求項 3 に記載の発明では、粒子 (3) の直径は、0.5 nm ~ 50 nm の範囲にあることを特徴とする。

【0017】

ナノメートルオーダの直径を有する粒子として、ナノメートルレベルでの分散を確保するためには、このような範囲の直径を有するものが好ましい。

**【0018】**

また、請求項4に記載の発明のように、ナノ細線(2)は、基材(1)の表面から成長しているものにできる。さらに、この場合、請求項5に記載の発明のように、ナノ細線(2)は、基材(1)の表面から突出した構成を有しているものにできる。

**【0019】**

なお、上記各手段の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示す一例である。

**【0020】****【発明の実施の形態】**

以下、本発明を図に示す実施形態について説明する。図1は本発明の実施形態に係る触媒体の構成を模式的に示す図である。本触媒体は、基材1に形成されたナノメートルオーダー(約100 $\mu$ m以下)の直径を有するナノ細線2と、ナノメートルオーダーの直径を有し且つ触媒機能を有する粒子3との組合せを有するものである。

**【0021】**

図1では、ナノ細線2は基材1の表面から成長し、基材1の表面から突出した構成となっている。そして、粒子3はナノ細線2に担持された形となっている。なお、粒子3は、ナノ細線2ではなく基材1の表面に担持されていても良く、更には、ナノ細線2に担持されたものと基材1に担持されたものとが混在していてもよい。

**【0022】**

基材1はナノ細線2や粒子3を担持する担体となるものであり、板状、ハニカム状、粒子状、棒状などの任意の形状を採ることができる。また、ナノ細線2は粒子3を担持する担体でも良いし、更に触媒機能や助触媒機能を持っていても良い。また、ナノ細線2が粒子3を担持しないときには、ナノ細線2は触媒または助触媒機能のみを持つものでも良い。

**【0023】**

ナノメートルオーダーの直径を有するナノ細線2は、ナノメートルレベルで分散さ

れること、および、3次元的な広がりを持たせるために、直径1～100 nmであり、かつ、長さとの比すなわちアスペクト比が10以上であることが望ましい。

#### 【0024】

また、触媒体内部における空間密度を確保して、ガス流通経路やナノメータオダの直径を有する粒子3の配置空間を確保するためには、ナノ細線2は、2 nm～100 nmの間隔にて配置されていることが好ましい。

#### 【0025】

また、粒子3は、触媒機能を有するものとそれ以外に助触媒機能を有するものとが混在したものであっても良い。触媒機能を持つ粒子3の直径は、ナノメートルレベルでの分散を確保するため、0.5 nmから30 nmが望ましい。また、助触媒機能を持つ粒子3の直径は、触媒機能を持つ粒子3と同様なレベルでの分散を確保するため、0.5 nmから50 nmであることが望ましい。

#### 【0026】

ここで、担体として基材1およびナノ細線2を構成する材料としては、金属酸化物、金属チッ化物、金属炭化物、金属または金属間化合物等が採用できる。より具体的には、コーディエライト、アルミナ、シリカ、ジルコニア、セリア、炭化珪素、チッ化珪素、酸化チタン、酸化すず、酸化鉄、酸化マンガン、酸化亜鉛、酸化銅、ゼオライト、炭素、Si、Au、Ag、Co、Fe、Zn、Niまたはこれらの固溶体から選ばれる1種または2種以上の物質が挙げられる。

#### 【0027】

また、粒子3あるいはナノ細線2に用いられる触媒機能を持つ材料としては、金属、金属酸化物、あるいは金属硫化物等が挙げられる。ここで、上記の金属触媒としては、Pt、Rh、Pd、Ir、Ru、Au、Ag、Re、Os、Co、Ni、Fe、Cu、Mn、Cr、V、Mo、Wから選ばれる1種または2種以上の単体または固溶体が挙げられる。

#### 【0028】

また、金属酸化物触媒としては、Pt、Rh、Pd、Ir、Ru、Au、Ag、Re、Os、Co、Ni、Fe、Cu、Mn、Cr、V、Mo、Wの酸化物で



あり、例えば、 $\text{PdO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{PtO}$ 等が挙げられる。また、上記の金属硫化物触媒としては、 $\text{MoS}_2$ 等が挙げられる。

#### 【0029】

また、粒子3あるいはナノ細線2に用いられる助触媒機能を持つ材料としては、酸素吸脱着機能を持つ物質、あるいは、 $\text{VOC}$ （揮発性有機化合物）、 $\text{HC}$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{CO}$ などを物理的あるいは化学的に吸脱着する機能を持つものを採用できる。

#### 【0030】

上記の助触媒機能を持つ材料のうち酸素吸脱着機能を持つ物質としては、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Y}$ の酸化物またはそれらの固溶体が挙げられる。具体的には、 $\text{Ce}$ の酸化物（ $\text{CeO}_2$ ）が酸素吸脱着機能を有し、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ の酸化物が酸素吸脱着機能を促進させる機能を発揮する。

#### 【0031】

また、上記の助触媒機能を持つ材料のうち物理吸着機能を持つ材料は、ゼオライト、メソポーラスシリカまたは活性炭等の細孔を持つ材料が挙げられる。また、上記の化学吸着機能を持つ材料は、 $\text{K}$ 、 $\text{Ba}$ 等のアルカリあるいはアルカリ土類金属の化合物が挙げられる。

#### 【0032】

このようなナノメートルオーダの微粒子である粒子3の作製方法としては、特に限定されるものではないが、共沈法、ゾルゲル法、メッキ法等が挙げられる。また、ナノ細線2の作製方法としては、 $\text{CVD}$ （化学的気相成長）法や $\text{PVD}$ （物理的気相成長）法等が挙げられる。このような作製方法を用いて本実施形態の触媒体は製造可能である。

#### 【0033】

ところで、本実施形態の触媒体は、担体である基材1に形成されたナノメートルオーダの直径を有するナノ細線2と、ナノメートルオーダの直径を有し且つ触媒機能を有する粒子3との組合せを有することを特徴としている。

#### 【0034】

それによれば、ナノ細線 3 の間が反応ガスの流通経路となり、ナノ細線 3 の先端のみでなく、触媒体の内部まで十分に反応ガスが行き渡ること、触媒の利用効率が飛躍的に向上する。

#### 【0035】

例えば、自動車の排ガス浄化用触媒として用いる場合など、触媒体を抜けるガス流速が早く、触媒体中の流れが層流となるときには、従来の触媒体では、反応ガス（排ガス）は拡散によってのみ触媒表面に到達する。

#### 【0036】

これに対し、本実施形態のように、ナノ細線 3 を成長させて、これに触媒となる粒子 3 を担持した触媒体においては、ナノ細線 3 によって流れが乱され、乱流が発生する。それによって、拡散以外にもガスを攪拌する効果が発生するため、十分なガスの流通が確保され、浄化効率が向上する。

#### 【0037】

また、ナノメートルオーダーの直径を有するナノ細線 2 と粒子 3 とを組み合わせることで、ナノメートルレベルで触媒の分散が可能となる。そのため、ナノ細線 2 と粒子 3 とで別の機能を持たせる、例えば、一方を触媒とし、他方を助触媒としたとき、触媒と助触媒とを近接させた形にできる。それによって、活性点を増加させて触媒を十分機能させることができる。

#### 【0038】

このように本実施形態によれば、触媒の利用効率を向上させるとともに、より十分に触媒機能を発揮させることの可能な触媒体を提供することができる。

#### 【0039】

以下に、本実施形態の触媒体の実施例を説明するが、本実施形態で対象としている触媒体は、排ガス浄化用、環境浄化用、燃料電池用など幅広く多くの分野で適用可能であり、実施例に限定されないことは言うまでもない。

#### 【0040】

##### 【実施例】

##### 〔実施例 1〕

Si と SiO<sub>2</sub> の混合粉をアルミナボートにいれ石英管の中央に設置し、石英

管の一方の端から 1% の  $O_2$  を含む  $Ar$  ガスを流しながら、 $1200^\circ C$  にて 5 h 加熱した。そして、下流側に設置した基材としてのコーディエライトハニカムの表面に  $SiO_2$  のナノ細線を生成させた。

#### 【0041】

これは、加熱された  $SiO_2$  が蒸発し、コーディエライト上に物理的に蒸着されるときに、結晶エネルギーがもっとも安定な面方位にそって、選択的に成長が起こるためであると考えられる。

#### 【0042】

このようにして得られたナノ細線がハニカム壁面から成長したコーディエライトハニカムを、塩化白金酸溶液に浸漬した後、乾燥し、 $600^\circ C$  にて加熱することで、ナノ細線を含むハニカム表面に粒子としての直径 1 nm の  $Pt$  粒子を析出して触媒体を形成した。

#### 【0043】

##### [実施例 2]

$SiO_2$  と  $MgO$  と  $Al_2O_3$  の混合粉をアルミナボートにいれ石英管の中央に設置し、石英管の一方の端から 1% の  $O_2$  を含む  $Ar$  ガスを流しながら、 $1500^\circ C$  にて 5 h 加熱した。そして、下流側に設置した基材としてのコーディエライトハニカムの表面にコーディエライトのナノ細線 20 を生成した。

#### 【0044】

これを塩化白金酸溶液に浸漬した後、乾燥し、 $600^\circ C$  にて加熱することで、ナノ細線を含むハニカム表面に粒子としての直径 1 nm の  $Pt$  粒子を析出して触媒体を形成した。

#### 【0045】

##### [実施例 3]

基材としての  $Al_2O_3$  基板を石英管の中央に設置し、フェロセンの蒸気を  $H_2$  と一緒に流入し、加熱することで、当該基板上に  $Fe$  のナノ粒子を還元析出した。この  $Fe$  ナノ粒子は、後で生成する  $SiC$  のナノ細線の成長核となるものである。

#### 【0046】

その後、 $\text{SiCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6/\text{H}_2/\text{Ar}$  ガスを流し、 $900^\circ\text{C}$  で30分反応させた。それにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に  $\text{SiC}$  のナノ細線を生成した。これを塩化白金酸溶液に浸漬することで、上記実施例1、2と同様に、ナノ細線を含む基板表面に粒子としての直径1 nmの  $\text{Pt}$  粒子を析出して触媒体を形成した。

#### 【0047】

##### 〔実施例4〕

基材としてのコーディエライト担体上にて、 $\text{Zn}$  粉末と  $\text{Au}$  ナノ粒子を混合し、酸化雰囲気中で過熱することで、当該担体上に  $\text{ZnO}$  からなるナノ細線を得た。これに上記実施例と同様にして、 $\text{Pt}$  のナノ粒子触媒を担持することにより、光触媒機能を持つナノ細線とナノ粒子触媒を担持して触媒体を形成した。

#### 【0048】

##### 〔実施例5〕

基材としての  $\text{CeO}_2$  基板を  $\text{Ar}$  ガス中で加熱し、当該基板上にセリアからなるナノ細線を生成した。さらに、上記実施例と同様にして、 $\text{Pt}$  のナノ粒子の担持を行い触媒体を形成した。

#### 【0049】

##### 〔実施例6〕

基材としてのコーディエライトハニカムを反応管にいれ、反応管の一方の端から  $\text{Ce}$  と  $\text{Zr}$  を加熱して得た蒸気を  $\text{Ar}/\text{O}_2$  ガスによって流し、 $1400^\circ\text{C}$  で60分間、反応させることで、コーディエライトハニカムの表面に  $\text{CeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$  の固溶体からなるナノ細線を生成させた。

#### 【0050】

これを塩化白金酸の溶液に浸漬したのち乾燥し、 $600^\circ\text{C}$  で5 h 焼成することで、ナノ細線上に粒子としての直径1 nmの  $\text{Pt}$  粒子を生成した。さらに塩化ロジウム酸溶液を用いて同様にナノ細線上に粒子としての直径1 nmの  $\text{Rh}$  粒子を生成した。こうして、本例では、粒子として2種類の粒子を有する触媒体を形成した。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

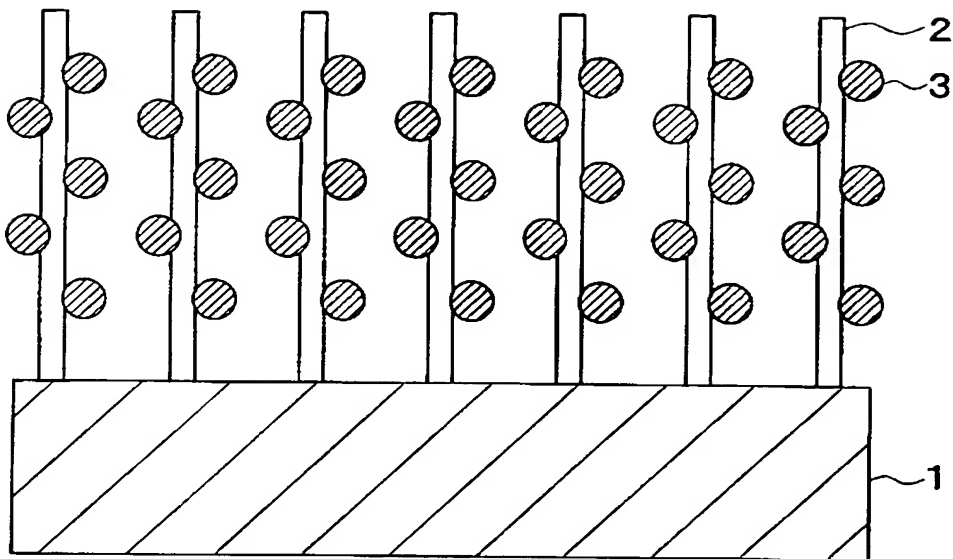
本発明の実施形態に係る触媒体の構成を模式的に示す図である。

【符号の説明】

1…基材、2…ナノ細線、3…粒子。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒の利用効率を向上させるとともに、より十分に触媒機能を発揮させることの可能な触媒体を提供する。

【解決手段】 基材 1 に形成されたナノメートルオーダーの直径を有するナノ細線 2 と、ナノメートルオーダーの直径を有し且つ触媒機能を有する粒子 3 との組合せを有する。それによれば、ナノ細線 2 の間が反応ガスの流通経路となり、ナノ細線 2 の先端のみでなく、内部まで十分に反応ガスが行き渡る。また、ナノ細線 2 と粒子 3 とを組み合わせることで、ナノメートルレベルで触媒の分散が可能となる。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-241846
受付番号	50201243224
書類名	特許願
担当官	鎌田 柁規 8045
作成日	平成14年 8月26日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000004260
【住所又は居所】	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
【氏名又は名称】	株式会社デンソー

## 【特許出願人】

【識別番号】	591003275
【住所又は居所】	大阪府吹田市山田東3丁目18番1-608号
【氏名又は名称】	新原 皓一

## 【特許出願人】

【識別番号】	501262318
【住所又は居所】	大阪府箕面市小野原東3丁目1番13号嶋田ハイ ツ201号室
【氏名又は名称】	中山 忠親

## 【代理人】

【識別番号】	100100022
【住所又は居所】	愛知県名古屋市中村区名駅二丁目38番2号 オ ーキッドビル7階 伊藤洋二特許事務所
【氏名又は名称】	伊藤 洋二

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100108198
【住所又は居所】	愛知県名古屋市中村区名駅二丁目38番2号 オ ーキッドビル7階 伊藤洋二特許事務所
【氏名又は名称】	三浦 高広

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100111578
【住所又は居所】	愛知県名古屋市中村区名駅二丁目38番2号 オ ーキッドビル7階 伊藤洋二特許事務所
【氏名又は名称】	水野 史博

次頁無



特願 2 0 0 2 - 2 4 1 8 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 2 6 0 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地

氏 名

株式会社デンソー

特願 2002-241846

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[591013230]

1. 変更年月日 1995年 3月17日  
[変更理由] 識別番号の二重登録による抹消  
[統合先識別番号] 591003275  
住 所 大阪府吹田市山田東3丁目18番1-608号  
氏 名 新原 皓一

特願 2002-241846

出願人履歴情報

識別番号 [591003275]

1. 変更年月日 1995年 3月17日  
[変更理由] 識別番号の二重登録による統合  
[統合元識別番号] 591013230  
住 所 大阪府吹田市山田東3丁目18番1-608号  
氏 名 新原 皓一
2. 変更年月日 1995年 3月23日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府吹田市山田東3丁目18番1-608号  
氏 名 新原 皓一
3. 変更年月日 2003年 3月10日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府吹田市山田東3丁目18番1-608号  
氏 名 新原 ▲皓▼一

特願 2 0 0 2 - 2 4 1 8 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 1 2 6 2 3 1 8 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

2 0 0 1 年 6 月 2 9 日

新規登録

住 所

大阪府箕面市小野原東3丁目1番13号嶋田ハイツ201号室

氏 名

中山 忠親